

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Offenlegungsschrift

DE 19528369 A 1



DEUTSCHES PATENTAMT

Aktenzeichen:

195 28 369.4

Anmeldetag:

2. 8.95

Offenlegungstag:

15. 2.96

(51) Int. Cl.6:

C 09 J 153/00

C 09 J 157/04 C 09 J 123/14 C 09 J 5/06 C 08 F 299/00 C 08 F 293/00

// (C09J 123/14,133:06,133:18,131:02,129:10,127:00,125:00,123:02,109:00,111:00)C08J 3/24,3/28,5/12 (C08L 23:02) B32B 7/12 (C08F 210/06,220:12,220:42,218:04,216:12,214:00,212:00,210:00,236:00)

- (3) Innere Priorität: (2) (3) (3)
- - 08.08.94 DE 44 28 046.7
- (71) Anmelder:

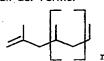
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

② Erfinder:

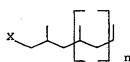
Barwich, Jürgen, Dr., 67434 Neustadt, DE; Dittrich, Uwe, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Rösch, Joachim, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE; Müller, Hans-Joachim, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Seelert, Stefan, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Meyer-Roscher, Bernd, Dr., 67354 Römerberg, DE

(54) Polypropylenhaftkleber

Klebstoffe auf Basis eines Polymeren, welches zu 0,2 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, aus Oligopropenderivaten der Formel

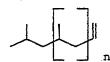


I,



II

oder



III

besteht, wobei n eine ganze Zahl von 0 bis 100 bedeutet und X für eine Gruppe mit einem Molekulargewicht unter 300 g/Mol, welche mindestens eine copolymerisierbare olefinische Doppelbindung oder ein reaktives Wasserstoffatom enthält, steht.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Klebstoffe auf Basis eines Polymeren, welches zu 0,2 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, aus Oligopropenderivaten der Formel

20 oder

5

III

besteht, wobei n eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeutet und X für eine Gruppe mit einem Molekulargewicht unter 300 g/Mol, welche mindestens eine copolymerisierbare olefinische Doppelbindung oder ein reaktives Wasserstoffatom enthält, steht.

Bisher bekannte Klebstoffe zeigen auf unpolaren Substraten, insbesondere auf Polyolefinen, oft nur eine unzureichende Haftung. Zur Verbesserung der Haftung werden im allgemeinen sog. Tackifier zugesetzt. In R. Mülhaupt, Adhäsion 1993, 37, Seite 26—30 werden Oligopropene als Tackifier zur Verbesserung der Haftung auf unpolaren Substraten empfohlen. Die erreichte Haftungsverbesserung ist jedoch im allgemeinen noch nicht ausreichend. Darüberhinaus wirkt sich der Zusatz der Oligoprene nachteilig auf die Kohäsion, d. h. den inneren Zusammenhalt der Verklebung aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Klebstoffe, welche auch zu unpolaren Substraten eine gute Haftung aufweisen und Verklebungen mit hoher Kohäsion ergeben.

Demgemäß wurden die oben definierten Klebstoffe gefunden.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe enthalten Polymere, welche zu 0,2 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Polymer aus den Oligopropenderivaten der Formel I, II oder III bestehen, d. h. diese kovalent gebunden enthalten. Die Oligopropenderivate sind als solche bekannt. Ihre Herstellung ist z. B. in Mülhaupt, Adhäsion 1993, 37, Seite 26—30 beschrieben. Die Herstellung von funktionalisierten Oligopropenen ist z. B. auch aus der DE-A-40 30 399 bekannt. Die Herstellung von Oligopropenderivaten der Formel III ist z. B. aus EP-A-268 214 bekannt.

Bevorzugte Oligopropenderivate der Formel I sind solche mit n=1 bis n=80 und besonders bevorzugt mit n=2 bis n=50.

Da bei der Herstellung von Oligopropenen im allgemeinen Gemische erhalten werden, handelt es sich bei num einen Mittelwert für die im Molekül enthaltenen C₃ Einheiten.

In Formel II steht X für eine Gruppe mit mindestens einer, vorzugsweise einer olefinischen Doppelbindung, so daß die Oligopropenderivate wie diejenigen der Formel I copolymerisierbar sind. Solche Gruppen sind insbesondere

55

60

$$O$$
 \mathbb{R}^1

d. h. Acryloxy-, Acrylamid- oder Vinylethergruppen.

 R^1 steht in den Formeln für ein H-Atom oder eine Methylgruppe. R^2 steht für einen aliphatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise für eine C_1 — C_4 -Alkylgruppe.

Alternativ steht X in Formel II für eine Gruppe, welche mindestens ein, vorzugsweise ein reaktives H-Atom enthält, so daß diese Oligopropenderivate durch Umsetzung mit einem Polymeren, welches mit diesem H-Atom reaktionsfähige Gruppen, z. B. eine Isocyanat-, Säureanhydrid aufweist, an das Polymer gebunden werden

können. Die nachfolgende Tabelle gibt Aufschluß über bevorzugte Gruppen X und mit diesen reaktionsfähige Gruppen im Polymer.

5

10

15

x	reaktive Gruppe im Polymer	
Hydroxylgruppe .	Säureanhydrid-, Isocyanatgruppe	
primäre oder sekundäre Amino- gruppe	Isocyanatgruppe, Säureanhydridgruppe	
Isocyanatgruppe	Hydroxyl-, primäre oder sekun- däre Aminogruppe	
Säureanhydridgruppe	Hydroxylgruppe, primäre oder sekundäre Aminogruppe	

Vorzugsweise steht X für OH, NH₂ oder NHR³, wobei R³ für einen aliphatischen Rest aus 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere einen $C_1 - C_4$ -Alkylrest steht.

Die Oligopropenderivate sind in dem Polymeren, unabhängig von der Art der kovalenten Anbindung zu 0,2 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 65 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, enthalten.

Das Polymer hat im Hinblick auf die Verwendung als Klebstoff vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von -50 bis +40, besonders bevorzugt von -40 bis +20 und ganz besonders bevorzugt von -40 bis 0°C.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z. B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Polymeren um ein Polymer, welches durch Polymerisieren von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere) hergestellt wird.

Neben den Öligopropenderivaten enthält das Polymer vorzugsweise sog. Hauptmonomere, ausgewählt aus C₁—C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem $C_i - C_{i0}$ -Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versatic-säurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren

und Chloropren genannt.
Neben diesen Hauptmonomeren können weitere Monomere, z. B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁—C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid, ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure oder Itaconsäure, Dicarbonsäuren und deren Anhydride oder Halbe-

ster, z.B. Maleinsäure, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid im Polymeren enthalten sein.
Nach Bedarf, z.B. zur Anbindung von Oligopropenderivaten mit reaktivem Wasserstoff in X können z.B. auch Monomere mit einer Isocyanatgruppe Verwendung finden.

Das Polymere kann bei Bedarf auch vernetzende Monomere mit 2 oder mehr als zwei Doppelbindungen als weitere Monomere enthalten. Der Gehalt der vernetzenden Monomeren beträgt im allgemeinen, falls überhaupt erwünscht 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer.

Im Falle von durch energiereiche Strahlung vernetzbaren Polymeren kommen auch copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Photoinitiatoren, z. B. Acetophenon- oder Benzophenonderivate als weitere Monomere in Betracht, wie sie z. B. aus der EP-A-246 848 oder DE-A-38 44 445 bekannt sind. Im Falle ihrer Mitverwendung beträgt ihr Anteil im allgemeinen 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% (wobei sich der maximal mögliche Anteil des Hauptmonomeren entsprechend verringert).

Insgesamt kann sich das Polymer z. B. wie folgt zusammensetzen aus

- I) Bei copolymerisierbaren Oligopropenderivaten:
 - a) 20 bis 99,8, bevorzugt 35 bis 99 und besonders bevorzugt 50 bis 95 Gew.-% Hauptmonomeren
 - b) 0,2 bis 80, bevorzugt 1 bis 65 und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% copolymerisierbaren Oligopropenderivaten der Formel I, II oder III
 - c) 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 20 und besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% weiteren Monomeren

II) Bei Oligopropenderivaten der Formel II, welche durch Umsetzungen mit einem reaktiven H-Atom der Gruppe X an das Polymer gebunden werden, wird vorzugsweise zunächst ein Polymer aus den Hauptmonomeren und weiteren Monomeren hergestellt. Die weiteren Monomeren enthalten Monomere, welche zur Umsetzung mit den reaktiven H-Atomen der Gruppe X geeignet sind (s. oben) in der gewünschten Menge. Nach der Polymerisation erfolgt dann die Umsetzung mit den Oligopropenderivaten der Formel II, welche ein reaktives H-Atom enthalten, so daß die gewünschte Menge Oligopropen, also 0,2 bis 80, bevorzugt 1 bis 65 und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, im Polymer enthalten ist. Der Anteil der Hauptmonomeren entspricht dabei vorzugsweise dem unter I) genannten.

Die Monomeren können vorzugsweise radikalisch oder soweit möglich auch anionisch polymerisiert werden. Sowohl die radikalische als auch die anionische Polymerisation sind übliche Polymerisationsmethoden und dem Fachmann bekannt.

Die radikalische Polymerisation kann z. B. in Lösung, z. B. eines organischen Lösungsmittels (Lösungspolymerisation) in wäßriger Dispersion (Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation) oder in Masse, d. h. im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser oder organischen Lösungsmitteln (Massepolymerisation) durchgeführt werden.

Die Emulsionspolymerisation kann z. B. diskontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatices, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder bevorzugt unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden.

Die Monomeren können bei der Emulsionspolymerisation wie üblich in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators und eines Emulgators bei vorzugsweise 30 bis 95°C polymerisiert werden.

Geeignete Initiatoren sind z. B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, tert.-Butylhydroperoxide, wasserlösliche Azoverbindungen oder auch Redoxinitiatoren wie H_2O_2 /Ascorbinsäure.

Als Emulgatoren dienen z. B. Alkalisalze von längerkettigen Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, alkylierte Arylsulfonate oder alkylierte Biphenylethersulfonate. Des weiteren kommen als Emulgatoren Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid mit Fettalkoholen, -säuren oder Phenol, bzw. Alkylphenolen in Betracht.

Im Falle von wäßrigen Sekundärdispersionen wird das Copolymerisat zunächst durch Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel hergestellt und anschließend unter Zugabe von Salzbildnern, z. B. von Ammoniak zu Carbonsäuregruppen enthaltenden Copolymerisaten, in Wasser ohne Verwendung eines Emulgators oder Dispergierhilfsmittels dispergiert. Das organische Lösungsmittel kann abdestilliert werden. Die Herstellung von wäßrigen Sekundärdispersionen ist dem Fachmann bekannt und z. B. in der DE-A-37 20 860 beschrieben.

Zur Einstellung des Molekulargewichts können bei der Polymerisation Regler eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. —SH enthaltende Verbindungen wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thiophenol, Thioglykolsäureethylester, Thioglykolsäuremethylester und tert.-Dodecylmercaptan.

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Polymerdispersionen beträgt vorzugsweise 40 bis 80, besonders bevorzugt 45 bis 75 Gew.-%. Hohe Polymerfeststoffgehalte können z. B. nach Verfahren, welche in der deutschen Patentanmeldung P 4 307 683.1 oder der EP 37 923 beschrieben sind, eingestellt werden.

Eine bevorzugte Polymerisationsmethode ist die Lösungspolymerisation. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich, diskontinuierlich als Batch-Verfahren oder vorzugsweise halbkontinuierlich im Zulaufverfahren durchgeführt werden. Im letzteren Fall wird ein Teil der Monomeren vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und der Rest der Monomeren kontinuierlich zugeführt.

Als Lösungsmittel für die radikalische Lösungspolymerisation, sowie für die sich gegebenenfalls anschließenden Umsetzungen in Lösung können z. B. Alkohole wie i-Butanol, i-Propanol, Aromaten wie Toluol oder Xylol, Ether wie Dioxan oder Tetrahydrofuran, Ketone wie Aceton oder Cyclohexanon oder Ester wie Ethylacetat oder n-Butylacetat verwendet werden.

Als bevorzugte Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert-Butylperpivalat, tert-Butylper-2-ethylhexanoat, tert-Amyl-2-ethylhexylperoxid, Di-tert-butylperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid, tert-Butylperoxymaleinat, tert-Butylperoxybenzoat, Dicumylperoxid, Didecanoylperoxid, Methylethylketonperoxid, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis-(2,3-dimethylbutyronitril) und 2,2'-Azobisisobutyronitril zu nennen.

Bei der Massepolymerisation wird im allgemeinen ein Teil des Polymerisationsansatzes vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, wonach anschließend der Rest kontinuierlich zugeführt wird.

Das Polymere wird in Abhängigkeit von der gewählten Polymerisationsmethode in Form einer wäßrigen Dispersion des Polymeren, einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder im wesentlichen wasser- und lösemittelfrei erhalten.

Die Polymere können in diesen Formen als Klebstoff verwendet werden. Gegebenenfalls können noch Zusatzstoffe wie Rheologiehilfsmittel, Verdicker, klebrigmachende Harze, z. B. Kolophoniumharz, zugesetzt werden.

Im Falle einer wäßrigen Dispersion oder organischen Lösung des Polymeren wird das Wasser bzw. das organische Lösungsmittel nach dem Auftragen vorzugsweise weitgehend entfernt, so daß nur der trockene Polymerfilm zurückbleibt.

Das Polymere eignet sich zum Verkleben unterschiedlichster Substrate z.B. aus Holz, Kunststoff, Papier, Metall etc. Insbesondere eignet es sich als Haftklebstoff.

Besonders bevorzugt wird das Polymere als Schmelzklebstoff (d. h. im wesentlichen wasser- und lösemittelfrei), ganz besonders bevorzugt als Schmelzhaftklebstoff verwendet.

5

Bevorzugt sind insbesondere auch strahlungshärtbare Schmelzklebstoffe bzw. Schmelzhaftklebstoffe, die im Polymer copolymerisierte Photoinitiatoren enthalten. Strahlungshärtbare Schmelzklebstoffe werden nach der Auftragung auf das Substrat mit energiereichem Licht, z. B. UV Licht bestrahlt.

Insbesondere eignet sich das Polymere auch als Schmelzhaftklebstoff für die Verbundfolienkaschierung.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe zeigen eine sehr gute Haftung zu unpolaren Oberflächen, z. B. zu Polyolefinen wie Polypropylen. Sie benötigen daher keinen Zusatz eines Tackifiers für die Haftung auf unpolaren Oberflächen.

Darüber hinaus haben die erhaltenen Verklebungen eine hohe innere Festigkeit (Kohäsion).

Beispiele

10

I. Oligopropene mit Doppelbindungen

a) Herstellung

15

Unter Inertgasatmosphäre wurde eine Vorlage, bestehend aus 5 Gew.-% des Monomerenzulaufs I und 5 Gew.-% des Initiatorzulaufs II, sowie 38 g i-Butanol auf eine Reaktionsinnentemperatur von 103°C eingestellt und 10 min anpolymerisiert. Anschließend wurde die Reaktionsinnentemperatur auf 118°C erhöht und die beiden Zuläufe gestartet, wobei der Monomerzulauf I, bestehend aus den Acrylestermonomeren, Fotoinitiator und dem doppelbindungsfunktionalisierten Oligopropen in 3,5 h und der Initiatorzulauf II in 4 h zugefahren wurde. Nach beendeten Zuläufen wurde 3 h bei 118°C nachpolymerisiert und das Lösungsmittel und restflüchtige Anteile im Vakuum abdestilliert.

Zulauf I:

323 g n-Butylacrylat

19 g Acrylsäure

38 g Oligopropen

1,3 g Fotoinitiator

Zulauf II:

0,15 g tertiär-Butylperoctoat

29,1 g iso-Butanol

Die Copolymerzusammensetzungen sind der Tabelle 1 zu entnehmen (in Gew.-Teilen).

	_	
*	7	
	1	35
	-	
	.1	

Monomer Oligopropen* Fotoinitiator**

Beispiel 1 85 BA 5 As 10 0,3

Vergleichs- 85 BA 5 As - 0,3

beispiel 1 0,3

Derivat der Formel mit n=1 (Mittelwert)

und X=



45

50

30

** copolymerisierbares Benzophenonderivat

b) Prüfung

.

Die zu verklebenden Substrate waren OPP-Folien der Schichtdicke 30 µm (OPP = orientiertes Polypropylen).

Die Klebstoffe wurden als Schmelze auf einer Folie appliziert mit einer Schichtdicke von 20 μm. Die Proben 55 wurden bestrahlt mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 10, 30 und 50 m/min unter der UV-Lampe (120 W/cm), anschließend wurde eine zweite OPP-Folie hinzukaschiert.

Anschließend wurde der Verbund mit einer Kalanderwalze (6,5 bar/4800 N) bei 150 N/cm und 5 m/min Durchlaufgeschwindigkeit gewalzt.

Die Festigkeit der Verbunde wurde in einem 180°-Schälversuch mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 60 100 m/min geprüft (Ergebnisse in Tabelle 2).

Tabelle 2

Schälfestigkeiten

3

10

15

Probe	Auftragsge- wicht	Durchlaufge- schwindigkeit [m/min]	Schälfestig- keit [N/2 cm]
Beispiel 1	20 g/m ²	10	5,0
Beispiel 1	20 g/m ²	30	5,4
Beispiel 1	20 g/m ²	50	5,8
Vergleichs- beispiel 1	20 'g/m ²	10	3,0

20

II. Oligopropene mit einer OH-, NHR-Gruppe

a) Herstellung

Die Polymerisation erfolgte wie unter I, wobei Zulauf I statt des copolymerisierbaren Oligopropenderivats die angegebenen funktionellen Monomeren enthielt. Anschließend wurden 150 g des erhaltenen Polymeren bei einer Innentemperatur von 70°C 2 Stunden lang mit den OH funktionalisierten Oligopropen in Gegenwart von Toluolsulfonsäure behandelt.

30

35

40

Tabelle 3 Zusammensetzung (in Gew.-Teilen)

Bei- spiel	Monomer	:		Oligo- propen*	Fotoinitia- tor**
2	87,4 BA	4,6 As	8 MSA	10	0,31
3	87,4 BA	4,6 As	8 MSA	30	0,31
Ver- gleichs- bei- spiel 2	87,4 BA	4,6 As	8 MSA	-	0,31

45

50

b) Prüfung

Die erhaltenen Polymere wurden auf eine Polyesterfolie aus Polyethylenterephthalat (40 µm-Stärke) aufgetragen und bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 5 und 10 m/min mit einer Strahlerstärke von 120 W/cm bestrahlt.

Anschließend wurde die so erhaltene Selbstklebefolie auf einen Polyethylenuntergrund kaschiert, 24 h bei Raumtemperatur gelagert und im 180°-Schältest mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 300 mm/min geprüft.

60

^{*} X= OH, n= 1 (Mittelwert)

^{**} wie in Tabelle 1

Tabelle 4

Schälfestigkeiten

Probe	Auftragsge- wicht	Durchlaufge- schwindigkeit [m/min]	Schälfestig- keit [N/2 cm]
Beispiel 2	25 g/m ²	5 10	3,9 4,2
Beispiel 3	25 g/m ²	5 10	4,7 6,7
Vergleichs- beispiel 2	25 g/m ²	5 10	2,5 3,7

Patentansprüche

20

25

30

35

5

10

15

1. Klebstoffe auf Basis eines Polymeren, welches zu 0,2 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, aus Oligopropenderivaten der Formel

I,

II

 $X \longrightarrow X$

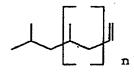
4

oder

4

45

50



III

besteht, wobei n eine ganze Zahl von 0 bis 100 bedeutet und X für eine Gruppe mit einem Molekulargewicht unter 300 g/Mol, welche mindestens eine copolymerisierbare olefinische Doppelbindung oder ein reaktives Wasserstoffatom enthält, steht.

- 2. Klebstoffe gemäß Anspruch 1, wobei das Polymer 1 bis 65 Gew.-% der Oligopropenderivate enthält.
- 3. Klebstoffe gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Glasübergangstemperatur des Polymeren von -50 bis $+40^{\circ}$ C beträgt.
- 4. Klebstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polymer durch Polymerisation eines Monomerengemisches aus

a) 20 bis 99,8 Gew.-% Hauptmonomeren ausgewählt aus

- C_1 — C_{10} -Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen
- b) 0,2 bis 80 Gew.-% Oligopropenderivaten der Formel I, III oder ethylenisch ungesättigten Oligopropenderivaten der Formel II und

c) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Monomeren

erhalten wird und die Gewichtsangaben auf das Monomerengemisch bezogen sind.

- 5. Klebstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei zur Herstellung des Polymeren zunächst ein 65 Monomerengemisch aus
 - a) 50 bis 99,8 Gew.-% der obigen Hauptmonomeren und
 - b) 0,2 bis 50 Gew.-% weiteren Monomeren,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

polymerisiert wird, und anschließend eine polymeranaloge Umsetzung mit Oligopropenderivaten der Formel II, welche ein reaktives Wasserstoffatom enthalten, erfolgt.

- 6. Klebstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, welche im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und Wasser sind.
- 7. Klebstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, welche durch energiereiche Strahlung vernetzbar sind.
- 8. Klebstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Polymer copolymerisierbare Acetophenonoder Benzophenonderivate enthält.
- 9. Verwendung von Polymeren, welche zu 0,2 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, aus Oligopropenderivaten der Formeln I, II oder III bestehen, als Klebstoffe.
- 10. Verwendung von Polymeren gemäß Anspruch 9 als Schmelzklebstoffe.
 - 11. Verwendung von Polymeren gemäß Anspruch 9 als durch energiereiche Strahlung vernetzbare Klebstoffe.
 - 12. Verwendung von Polymeren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11 als Haftklebstoffe.
- 13. Mit Klebstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 beschichtete Substrate.

20

15

5

10

7

30

25

35

40

45

50

55

60

THIS PAGE BLANK (USPTO)